云 南 植 物 研 究 5(1):99—103, 1983
Acta Botantica Yunnanica

青阳参的成分研究

木全章 周茜兰
(中国科学院昆明植物研究所)

提要 自滇产青阳参(*Cynanchum otophyllum* Schneid.)的根茎中分离出四种成分。鉴定为软脂酸甲酯(palmitic acid methyl ester)(Ⅰ),β-固甾醇(II),香草酸(Vanillic acid)(III)和罗素它命(rostratamine)(IV)。

青阳参亦名千年生,药用其根,根茎的氯仿提取物或乙酸乙酯提取物经药理和临床证明对癫痫和迁慢性肝炎有较好的疗效[1-3]。为阐明有效成分,对该植物的化学成分进行了研究。从青阳参根茎中分离出九种成分:软脂酸甲酯(Ⅰ),β-固甾醇(Ⅱ),香草酸(Ⅲ),罗素它命(Ⅳ),青阳参甙元(qingyangshengenin)(Ⅴ),告达亭(caudatin)(Ⅵ),地芰糖(digitoxose)和两种三糖甙,本文报道前四种成分的分离和鉴定,其它成分将另文报道。

化合物(Ⅰ)熔点27—29°C。分子式 $C_{15}H_{31}COOCH_3$。因其质谱碎片峰系列中有270(M^+)、239(M^+-OCH_3)、74($\overset{+\cdot}{\underset{CH_2}{OH}}\!>\!COCH_3$)(基峰)以及m/e 87+14n(n=0,6,8)即m/e 87、143、199,故可推定(Ⅰ)为十六碳直链饱和酸甲酯[4],其红外光谱和核磁共振谱均与文献[5]所载的软脂酸甲酯一致。

化合物(Ⅱ)白色针状结晶,熔点138—140°C,与已知物测混合熔点及红外光谱对照证明Ⅱ为β-固甾醇。

化合物(Ⅲ)无色针状结晶,熔点211—213°C,分子式$C_8H_8O_4$。紫外光谱 λ_{max}^{MeoH}nm(log ε)216.5(4.18),258(3.92),291(3.64)。将Ⅲ和香草酸乙酯[6]的 ^{13}C-核磁共振谱比较,后者比前者只多一个乙基信号,两者的其余碳原子的化学位移十分近似(见图1)。Ⅲ的红外光谱和核磁共振氢谱也与文献[7,8]所载的香草酸即4-羟基-3-甲氧基苯甲酸一致。故确认Ⅲ为香草酸(Ⅲ)。

化合物(Ⅳ)无色方形结晶,熔点283—285°C,质谱分子离子峰m/e 485(M^+),分子式 $C_{27}H_{35}O_7N$。其核磁共振谱与文献[9]所报道的甾体生物碱罗素它命一致。并将Ⅳ经皂化,皂化产物中性成分与相应罗素它命衍生物相同,因此,证明Ⅳ即罗素它命(Ⅳ),^{13}C-核磁共振谱的分析也符合这一结论。化学位移系同告达亭(Ⅵ)、去酰蘼萝甙元(Ⅶ)和牛皮消甙元(cynanchogenin)[10]比较后确定其归属、结果见表1。

本文于1982年7月10日收到。

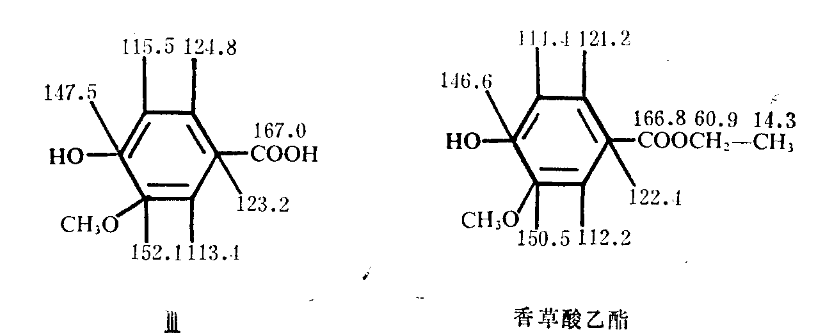


图1 香草酸(Ⅲ)的^{13}C 化学位移.

注：此图第8,14位上联有OH.

Ⅳ： $R_1=H$，$R_3=OH$，R_2=烟酰基 (吡啶-CO⁻)

Ⅴ： $R_1=H$，$R_3=OH$，$R_2=HO-C_6H_4-CO^-$

Ⅵ： $R_1=H$，$R_3=OH$，$R_2=(CH_3)_2CH-C(CH_3)=CH-CO^-$

Ⅶ： $R_1=R_2=H$，$R_3=OH$

表1 罗素它命（Ⅳ）的^{13}C-化学位移（氘代丙酮）

	Ⅳ	Ⅵ	Ⅷ[10]	Ⅶ[10]
C—1	39.46	38.98(t)	38.76	38.34
C—2	30.72	30.95(t)	30.76	31.06
C—3	70.94	70.80(d)	71.53	70.37
C—4	43.03	42.09(t)	41.86	42.22
C—5	138.10	140.71(s)	140.81	139.17
C—6	118.14	118.02(d)	117.45	118.06
C—7	34.95	34.46(t)	34.64	34.09
C—8	73.58	74.51(s)	74.56	73.16
C—9	44.27	43.96(d)	44.06	43.55
C—10	37.64	37.16(s)	37.06	36.27
C—11	25.03	24.61(t)	24.38	28.02
C—12	72.00	71.93(d)	71.22	67.70
C—13	58.49	58.03(s)	55.14	58.72
C—14	88.74	88.70(s)	86.88	88.45
C—15	33.01	33.36(t)	33.36	33.36

续表1

	Ⅳ	Ⅵ	Ⅷ[10]	Ⅶ[10]
C—16	31.89	32.36(t)	20.96	27.29
C—17	91.53	91.98(s)	59.94	91.12
C—18	9.55	10.07(q)	15.10	8.73
C—19	19.17	18.6(q)	18.62	17.95
C—20	208.80	209.66(s)	209.73	208.09
C—21	27.47	27.49(q)	31.91	31.54
C—1	166.22	166.87(s)		
C—2	129.69	113.27(d)		
C—3	151.95	166.33(s)		
C—4	147.89	16.87(q)		
C—5	124.88	38.39(d)		
C—6	140.41	21.10(q)		
C—7		21.10(q)		

实　验　部　分

熔点均未校正。薄层层析用硅胶G板，浓硫酸-95％乙醇（1 ： 1， v / v）喷雾显色；纸层析用新华滤纸，以浓氨水饱和的正丁醇展开，溴麝香草酚兰饱和水溶液显色 。紫外光谱用UV-210型仪测定。红外光谱用IR-450型仪测定。核磁共振谱用WH-90型仪测定，以四甲基硅烷为内标。质谱用D-300型仪测定。

昆明山区产的青阳参根粉1kg用工业酒精回流提取三次，每次2小时。酒精提取液合并后减压回收酒精，残余液用石油醚脱脂，石油醚提出物经硅胶柱层析，从氯仿洗脱液中得到Ⅰ0.5g；从石油醚-乙酸乙酯（95： 5）部分中得到β-固甾醇0.3g。经石油醚脱脂后的残余液，用乙酸乙酯抽提三次，乙酸乙酯提出物（简称总甙）得33g，以乙酸乙酯-四氯化碳（15：85）在60—70°C温浸两次，提出物经硅胶柱层析，从氯仿-甲醇（40： 1）部分得到Ⅲ0.4g外还分得两种甙。乙酸乙酯-四氯化碳不溶物用0.1*N*硫酸60ml和15ml甲醇加热回流40分钟，减压蒸去甲醇，残余水液层用氯仿充分抽提，氯仿抽提液用5％碳酸氢钠和水依次洗涤，洗至中性，蒸去氯仿，干燥，得混合甙元10g，用硅胶层析，从氯仿-甲醇（99:1）部分得Ⅵ，从氯仿-甲醇（95： 5）部分得Ⅴ。将Ⅴ和Ⅵ的结晶母液合并，经硅胶柱层析两次，除得到Ⅴ和Ⅵ外，从氯仿-甲醇（40： 1）部分得Ⅳ约80 mg。

1.软脂酸甲酯的鉴定　柱层析得到的Ⅰ为无色透明液体，冷冻呈白色固体。薄层层析显单一紫色斑点。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：2940（强），2850（强）。1740（强），1465（中），1360（弱），1240（弱），1190（弱），1165（中），1115（弱），1020（中），720（中）。PMR（$CDCl_3$）谱的δ(ppm)值：0.90(3H， t， J＝6HZ，CH_3)，1.25（24H，br、

s，$12\times CH_2$)，1.62(2H, br、s，CH_3—CH_2—)，2.23(2H, t，J＝6Hz，—CH_2—CH_2—$COOCH_3$)，3.66(3H, s，OCH_3)。以上两种光谱与软脂酸甲酯[5]一致。

2.β-固甾醇的鉴定 柱层析所得的粗品经薄层层析（石油醚-乙酸乙酯，85：15展开），显单一红色斑点。用氯仿-甲醇重结晶一次，得无色针状结晶，熔点138—140°C。与已知β-固甾醇薄层层析，比移值一致，测混合熔点亦不下降。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3400（强），2920（强），2860（强），1640（弱），1560（强），1380（强），1190（弱），1130（弱），1055（中），1020（弱），960（中），925（弱），840（弱），800（弱），与β-固甾醇的红外光谱[11]相同。元素分析$C_{29}H_{50}O$，计算值％C 83.99，H 12.15；实验值％C 83.85，H 12.17。

3.香草酸的鉴定 柱层析所得的粗品经纸上层析显单一黄色斑点。用丙酮-氯仿(1：1)重结晶两次，得无色针状结晶，熔点 211—213°C。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3500（强），2950（中），2650（中），1680（强），1625（强），1600（强），1525（强），1475（弱），1435（强），1380（弱），1300（强），1240（中），1210（中），1170（弱），1110（中），1030（中），920（弱），880（弱），770（中）；PMR［$(CD_3)_2CO$］谱的δ(ppm)值：3.90(3H, s, C_3—OCH_3)，6.95(1H, dd, $J_{邻}$＝7.8 Hz, $J_{对}$＝1.8Hz, C_5—H)，7.54(1H, d, $J_{间}$＝1.8Hz, C_2—H)。以上两种光谱数据与文献[6, 8]所载的vanillic acid (4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid) 相同。元素分析$C_8H_8O_4$，计算值％C 57.14，H 4.80；实验值％C 57.35，H 4.68。

4.罗素它命的鉴定 层析所得的粗品以氯仿-甲醇（40：1）重结晶一次，得无色方形结晶，薄层层析显单一斑点，熔点 283—285°C。对醋酐-浓硫酸显棕绿色，对 dragendorff试剂产生黄色沉淀。MS(m/e)485(M^+)，442(M^+—CH_3CO)，123（烟酸），106（烟酸-OH）（基峰），43(CH_3CO)，UV λ_{max}^{MeOH} nm (log ε) 219 (3.95)，263 (3.66)，266 (3.46)；IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1}：3425（强），2950（强），1720(强)，1640（弱），1600（中），1550（弱），1470（弱），1430（弱），1350（中），1290（强），1200（弱），1175（弱），1110（中），1050（中），980（强），945（弱），910（弱），850（弱），810（弱），745（中），700（弱）；PMR(CD_3OH)谱的δ(ppm)值：1.15 (3H, s, 19—CH_3)，1.50 (3H, s, 18—CH_3)，2.18 (3H, s, 20—CH_3)，3.34 (1H, m, C_3—αH)，4.55(1H, dd, J＝9和5 Hz, C_{12}—αH)，5.33(1H, br, C_6—H)，7.60(1H, dd, $J_{5',6'}$＝7.8Hz, $J_{4',5'}$＝5Hz, C_5'—H)，8.33 (1H, dt, $J_{5',6'}$＝7.8Hz, $J_{4',6'}$＝$J_{3',6'}$＝2Hz, C_6'—H)，8.80 (1H, dd, $J_{4',5'}$＝5Hz, $J_{4',6'}$＝2Hz, C_4'—H) 及9.33 (1H, d, $J_{6',3'}$＝2Hz, C_3'—H)，与文献所载的罗素它命[9]相同。元素分析 $C_{27}H_{35}O_7N$，计算值％ C 66.80，H 7.21，N 2.88；实验值％C 66.55，H 7.29，N 2.45。

将Ⅳ用5％氢氧化钾甲醇溶液加热回流10小时，减压蒸去甲醇，残余液以氯仿抽提，氯仿提出物经氯仿-甲醇重结晶，得少量无色方形结晶，熔点 218—221°C，与已知去酰蘼萝甙元（Ⅶ）测混合熔点不下降，薄层层析比移值一致，故Ⅳ确认为罗素它命（Ⅳ）。

致谢 本文承周俊、陈维新副研究员审阅，杨崇仁、李朝汉、杨仁洲同志提供宝贵意

见，本所仪器组测定光谱，特此一并致谢。

参　考　文　献

〔1〕 匡培梓等，1979：一种新的动物癫痫实验模型，自然杂志，1（3）：148～149；木全章，1979：滇产青阳参植物的药理和临床研究，药物通讯，（1）：35。

〔2〕 裴印权等，1981：青阳参的中枢药理研究，北京医学院学报，13（3），213。

〔3〕 匡培根等，1980：青阳参治疗癫痫大发作—附动物实验观察，中医杂志，8：22。

〔4〕 洪山海，1980：光谱解析法在有机化学中的应用，科学出版社。294，

〔5〕 Jeanether G. et al., 1975: Atlas of spectral data and physical constants for organic compounds, CRC. Press. I Inc. 421 h292.

〔6〕 The sadtler standard spectra, 1979: sadtler standard carbon-13 NMR spectra, sadtler resarch laboratories Inc. Vol. 33—36: 6461c.

〔7〕 Jeamtte G. et al., 1973: Atlsa of spectral data and physical constants organic compounds, Aldrich Chemical Co. Inc. 723f.

〔8〕 The sadtler standard spectra, 1970: Nuclear magnetic resonace spectra, Sadtler resarch laboratories Inc. 9077m.

〔9〕 Gellert E. et al., 1973: Steroidal alkaloids of *Marsdenia rostrata* II. The isolation and structure of a new alkaloid, rostratamine, *Austr. J. Chem.* 26: 1835.

〔10〕 Yamagishi T. et al., 1973: Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrascopy of C/D cis polyoxypregnanes, *Tetrahedron Lett.* 37: 3527; Idem. Ibid. 37: 3532.

〔11〕 Charles J. Poucherr, 1970: The aldrich library of infrared spectra, Aldrich Chemical Co. Inc. 1069g.

STUDIES ON CONSTITUENTS OF CYNANCHUN OTOPHLLUM SCHNEID

Mu Quanzhang and Zhou Qianlan

(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

Abstract

The chlorofrom or ethyl acetate extract of the roots of QING-YANG-SHEN (*Cynanchum otophyllum* Schneid.) which is collected in Yunnan province, has been shown to prosses therapeutic activity for epilepsy and chronic hepatitis. We have identified constituents as follows palmitic acid methyl ester, β-sitosterol, vanillic acid and rostratamine.